# Translation of the OFFICIAL ACTION of the German Patent and Trademark Office

Date of the Official Action:

November 21, 2007

Date Received:

November 29, 2007

Official File Number:

11 2005 000 215.2-43

Applicant:

Asahi Kasei Chemicals Corp.

H · E File:

116 034 / cse

Date Response is Due:

March 29, 2008

Request for Examination filed on: July 21, 2006

The further examination of the above-identified patent application led to the result summarized below. A time limit of

### 4 months

is granted for reply. This time limit commences on the day following receipt of this Official Action.

All documents (e.g. patent claims, description, parts thereof, drawings) attached to the response should each be filed in duplicate and on separate sheets. The response itself is required in single copy only.

If the patent claims, the description or the drawings are amended during the course of the procedure and the amendments have not been proposed by the Patent Office, the applicant is to state in detail where in the original documents the inventive features described in the new documents are disclosed.

## Notice Regarding the Possibility of Branching Off Utility Models

The applicant of a patent application filed with effect in the Federal Republic of Germany can file a utility model application relating to the same application and simultaneously claim the application date of the prior patent application. This branching off (Sec. 5, Utility Model Act) is possible until the expiration of two months after the end of that month in which the patent application has been settled by legal rejection, withdrawal at the applicant's own free will or fictitious withdrawal, an opposition procedure has been concluded, or - in the case of the grant of the patent - the time limit for lodging an appeal against the decision to grant a patent has lapsed without an appeal having been filed. More detailed information in connection with the requirements for a utility model application, including this branching off, is contained in the information sheet for the filing of utility model applications (G 6181) which can be obtained free of charge at the German Patent and Trademark Office and the Patent Information Centres.

- In this Official Action the following citations are mentioned for the first time (and the consecutive numbers given here will be retained throughout the proceedings):
  - (1) WO 02/14429 A1
  - (2) JP 01170641 A in: Patent Abstracts of Japan
  - (3) DE 100 09 282 A1
- I. The documents as received on July 21, 2006, together with the valid claims 1-27, form the basis for the examination proceedings. Citations (1)-(3) are cited as prior art. The subject matter of the valid main claim is to be considered as previously described detrimental to novelty over the ascertained prior art.
- **II.** a)

Component (VI) is an optional component which does not have to be used. Such preferred embodiments are not admissible in the main claim and will have to be deleted. These can be prosecuted as subclaims, if required. The feature regarding the maximum content of Na or Sr is not clear. According to the description and the valid version of the claims, a component containing Na or Sr is not used with component (I), (II), (V) or (VI). The content of Na or Sr would thus be 0. If the cited citations and the components thereof also do not contain Na or Sr, it must be assumed that this feature is also fulfilled. The composition according to the claim is to be interpreted as an open composition which may contain further components ("comprising"). Claim 12 includes a contradiction since the main claim does not contain a component (III).

b) On the filing date, a polyoxymethylene composition was already known from citation (1), which, besides the polyacetal, also contains a calcium carbonate having an aspect ratio of below 5 and a saturated fatty acid (claims 1, 2, 4-9, page 4, line 14, to page 5, line 18, page 6, line 15, to page 7, line 9).

Citation (2) also specifies polyacetals, calcium carbonate and a fatty acid in a composition, the quantitive proportions of which correspond to that according to the application. A granular form is claimed as a calcium carbonate, and therefore it must be assumed that these are neither needles nor flakes and that the aspect ratio of less than 3 is to be deemed fulfilled. The dimension of the particles ranges from  $0.01-50\mu m$ .

Claims 1-4, 6-9, 11-13 are thus no longer novel. The same assessment applies to the corresponding method claims.

Known from citation (3) is the use of polyoxymethylenes which may be filled with calcium carbonate (chalk) and may contain a fatty acid mixed with a fatty acid ester as a lubricant (claims 1, 6, 10). Moreover, the opportunity according to the application of using a polyalkylene glycol as defined in subclaims 14-16 is also comprised (claims 1, 4, 10).

Even if citation (3) does not specify all of the features, it was obvious for the person skilled in the art to apply the lubricant compositions from (3) to the polyacetal compounds according to (1) or (2). The subject matters of claims 13-16 are thus not based on the required inventive step.

When formulating a main claim that is rendered more precise and delimited over the prior art, it will have to be taken into account that if the combinations (I), (II), (III) are dropped, the alternatives (I), (II), (III), (VI) or (I), (II), (III), (V) will constitute separate inventions and will no longer be able to be considered as complying with the requirements of unity pursuant to Sec. 34 of the German Patent Act.

III. Grant of a patent on the basis of the valid claims 1-27 cannot be expected.

If the application is prosecuted, new claims would have to be filed that take into account the statements in point II, are novel over the prior art and can be proven to be based on an inventive step.

Rejection of the application will otherwise have to be expected.

Should Applicant not intend to respond to this Official Action, an informal notification of the receipt hereof is requested.

Examiner for Class C08L Dr. M. Dörr

Encls.:

copies of citations (1)-(3)

# **Deutsches Patent- und Markenamt**

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

München, den 21. November 2007

Telefon: (0.89) 21 95 - 4770

Aktenzeichen:

11 2005 000 215.2-43

Ihr Zeichen:

116 034 a/scho

Anmelder-Nr.

14587017

Asahi Kasei Chemicals

HOFFMANN EITLE Patent- und Rechtsanwälte Postfach 810420 81904 München

EINGEGANGEN

2 9. Nov. 2007

HOFFMANN EITLE, I ÜNCHEN PATENTANWALTE RECH SANWALTE

Bitte Aktenzeichen und Anmelder/Inhaber bei allen Eingaben und Zahlungen angeben!

Prüfungsantrag, Einzahlungstag am 21.07.2006

Eingabe vom

eingegangen am

Die weitere Prüfung der oben genannten Patentanmeldung hat zu dem nachstehenden Ergebnis geführt.

Zur Äußerung wird eine Frist von

4 Monat(en)

gewährt. Die Frist beginnt an dem Tag zu laufen, der auf den Tag des Zugangs des Bescheids folgt

Für Unterlagen, die der Außerung gegebenenfalls beigefügt werden (z. B. Beschreibung, Beschreibungsteile, Patentansprüche, Zeichnungen), sind je zwel Ausfertigungen auf gesonderten Blättern erforderlich. Die Außerung selbst wird nur in einfacher Ausfertigung benötigt.

Werden die Beschreibung, die Patentansprüche oder die Zeichnungen im Laufe des Verfahrens geändert, so hat der Anmelder, sofern die Anderungen nicht vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlägen sind, im Einzelnen anzugeben, an welcher Stelle die in den neuen Unterlagen beschriebenen Erfindungsmerkmale in den ursprünglichen Unterlagen offenbart sind.

Werden die vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagenen Anderungen ohne weitere Anderung vom Anmelder angenommen, ist den Reinschriften eine Erklärung beizufügen, dass die Reinschriften keine über die vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagenen Änderungen hinausgehende Änderungen enthalten (§ 15 Ab-

🖾 In diesem Bescheid ist/sind folgende Entgegenhaltung/en erstmalig genannt. (Bei deren Nummerierung gilt diese auch für das weitere Verfahren):

# Hinweis auf die Möglichkeit der Gebrauchsmusterabzweigung

Der Anmelder einer mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland eingereichten Patentanmeldung kann eine Gebrauchsmusteranmeldung, die den gleichen Gegenstand betrifft, einreichen und gleichzeitig den Anmeldetag der früheren Patentanmeldung in Anspruch nehmen. Diese Abzweigung (§ 5 Gebrauchsmustergesetz) ist bis zum Ablauf von 2 Monaten nach dem Ende des Monats möglich, in dem die Patentanmeldung durch rechtskräftige Zurückweisung, freiwillige Rücknahme oder Rücknahmefiktion erledigt, ein Einspruchsverfahren abgeschlössen oder - im Falle der Erteilung des Patents - die Frist für die Beschwerde gegen den Erteilungsbeschluss fruchtlos verstrichen ist. Ausführliche Informationen über die Erfordernisse einer Gebrauchsmusteranmeldung, einschließlich der Abzweigung, enthält das Merkblatt für Gebrauchsmusteranmelder (G 6181), welches kostenlos beim Patent- und Markenamt und den Patentinforma

Dokumentenannahme und Nachtbriefkasten

Hauptgebäude Zweibrückenstraße 12

Hausadresse (für Fracht): Deutsches Patent- und Mark brückenstraße 12

Telefon: (089) 2195-Telefax: (089) 2195-2221 Internet: http://www.dpma.de

Zweibrückenstraße 12

Markenabteilungen: 81534 München

Zahlungsempfänger BBk Münche Kto.Nr.: 700 010 54 BLZ: 700 000 00 BIC (SWIFT-Code): MARKDEF 1700

Münchner Verkeh Tarifverbund (MVV):

P 2401.1



ückenstr., 12 (Hauptgebäude):

- (1) WO 02/14429 A1
- (2) JP 01170641 A in: patent abstracts of Japan
- (3) DE 100 09 282 A1
- Dem Prüfungsverfahren liegen die am 21.7.2006 eingegangenen Unterlagen mit den geltenden Ansprüchen 1-27 zugrunde. Als Stand der Technik werden die Druckschriften (1) (3) genannt. Gegenüber dem ermittelten Stand der Technik ist der Gegenstand des geltenden Hauptanspruchs als neuheitsschädlich vorbeschrieben zu betrachten.

## II. a)

Bei der Komponente (VI) handelt es sich um eine fakultative Komponente, die nicht zwingend eingesetzt werden muss. Derartige bevorzugte Ausgestaltungen sind im Hauptanspruch nicht zulässig und wären zu streichen. Sie können gegebenenfalls als Unteransprüche weiterverfolgt werden. Das Merkmal bezüglich des maximalen Gehalts an Na bzw. Sr ist nicht klar. Im Rahmen der Beschreibung und der geltenden Anspruchsfassung wird weder mit der Komponente (I), (II), (V) oder (VI) eine Komponente eingesetzt, die Na oder Sr enthält. Der Gehalt an Na oder Sr wäre demnach 0. Wenn die entgegengehaltenen Druckschriften und deren Komponenten ebenfalls kein Na oder Sr enthalten, so ist davon auszugehen, dass dieses Merkmal ebenfalls erfüllt ist. Die anspruchsgemäße Zusammensetzung ist im Sinne einer offenen Zusammensetzung zu interpretieren, die noch weitere Komponenten enthalten ("umfassend") kann. Anspruch 12 enthält einen Widerspruch, da im Hauptanspruch keine Komponente (III) enthalten ist.

b)

Am Anmeldetag war aus Druckschrift (1) bereits eine Polyoxymethylenzusammensetzung bekannt, die neben dem Polyacetal ein Calciumcarbonat mit einem Aspektverhältnis unter 5 und einer gesättigten Fettsäure enthält (Ansprüche 1,2,4-9, S.4/Z.14-S.5/Z.18, S.6/Z.15-S.7/Z.9).

Druckschrift (2) nennt ebenfalls Polýacetale, Calciumcarbonat und eine Fettsäure in einer Zusammensetzung, die in ihren Mengenverhältnissen der anmeldungsgemäßen Art entspricht. Als Calciumcarbonat wird eine granuläre Form beansprucht, so dass davon ausgegangen werden muss, dass es sich weder um Nadeln oder Blättchen handelt und dass das Aspektverhältnis von kleiner 3 als erfüllt zu betrachten ist. Die Größenordnung der Teilchen liegt im Bereich von 0,01-50µm.

Die Ansprüche 1-4,6-9,11-13 sind somit nicht mehr neu. Analog sind die entsprechenden Verfahrensansprüche zu bewerten.

Aus Druckschrift (3) geht die Verwendung von Polyoxymethylenen hervor, die mit Calciumcarbonat (Kreide) gefüllt sein können und eine Fettsäure im Gemisch mit einem

Fettsäureester als Gleitmittel enthalten können (Ansprüche 1,6,10). Weiterhin ist auch die anmeldungsgemäße Möglichkeit der Verwendung eines Polyalkylenglykols im Sinne der Unteransprüche 14-16 mitumfasst (Ansprüche 1,4,10).

Auch wenn Druckschrift (3) nicht sämtliche Merkmale nennt, so war es für den Fachmann naheliegend die Gleitmittelkombinationen aus (3) zu entnehmen und auf die Polyacetalmassen gemäß (1) oder (2) zu übertragen. Die Gegenstände der Ansprüche 13-16 berühen daher nicht auf der erforderlichen erfinderischen Tätigkeit.

Bei der Formulierung eines präzisierten gegenüber dem Stand der Technik abgegrenzten Hauptanspruchs wäre darauf zu achten, dass wenn die Kombination (I),(II),(III) entfällt, die Alternativen (I),(II),(III),(VI) bzw. (I),(II),(III),(V) separate Erfindungen darstellen und nicht mehr als einheitlich im Sinne des §34 PatG zu betrachten wären.

III. Auf Basis der geltenden Ansprüche 1-27 kann keine Patenterteilung in Aussicht gestellt werden.

Bei einer Weiterverfolgung der Anmeldung wären neue Ansprüche einzureichen, die den Ausführungen in II. Rechnung tragen, die gegenüber dem Stand der Technik neu sind und deren Beruhen auf erfinderischer Tätigkeit dargelegt werden kann.

Ansonsten muss mit einer Zurückweisung der Anmeldung gerechnet werden

Falls eine Äußerung in der Sache nicht beabsichtigt ist, wird eine formlose Mitteilung über den Erhalt des Prüfungsbescheids erbeten.

Prüfungsstelle für Klasse C08L

Dr.M.Dörr / Hausruf-Nr.: 4242

lagen: Ablichtungen der Druckschriften (1) - (3)



(9) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

# © Offenlegungsschrift

® DE 100 09 282 A 1

② Aktenzeichen:

100 09 282.9

② Anmeldetag:

28. 2.2000

43 Offenlegungstag:

30. 8.2001

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:

C 08 L 71/02 C 08 K 3/04

C 08 K 3/04 C 08 K 5/01 C 08 K 5/09 C 08 L 75/06 C 08 J 5/08 C 08 J 5/18

E 100 09 282 A

(7) Anmelder:

Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach, DE

2 Erfinder:

Schleith, Oskar, Dipl.-Ing., 65719 Hofheim, DE; Kurz, Klaus, Dr., 65451 Kelsterbach, DE

## Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- Gleitmodifiziertes elektrisch leitfähiges Polyoxymethylen
- (3) Polyoxymethylen mit Zugabe von Leitfähigkeitsruß und einem Gleitmittelgemisch, bestehend aus einem Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung und einem Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung sowie dem Zusatz einer Schlagzähkomponente sichern eine elektrische Leitfähigkeit unter hohem Niveau bei guten mechanischen und tribologischen Eigenschaften. Es findet Anwendung für Funktionsteile mit Anforderungen an gute elektrische Leifähigkeit bei gutem Verschleißverhalten.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine elektrisch leitfähige Polyoxymethylen-Formmasse mit durch Zugabe von einem Gleitmittelgemisch bestehend aus einem Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung und einem Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung zur Verbesserung des Abriebverhaltens, Aufrechterhaltung der elektrischen Leitfähigkeit und seine Verwendung.

In zunehmendem Maße werden traditionelle Werkstoffe wie Metalle erfolgreich durch Kunststoffe abgelöst. Aufgrund der üblicherweise sehr hohen elektrischen Widerstände in den Kunststoffen besteht die Gefahr einer elektrostatischen Aufladung, die für bestimmte Anwendungsbereiche störend wirken oder sogar eine Gefahrenquelle darstellen können. Daher versucht man die elektrische Leitfähigkeit von Kunststoffen zu verbessern. Zur Herabsetzung des inneren elektrischen Widerstandes eignet sich der Zusatz von Metallpulvern und -fasern, Carbonfasern, Graphit oder Ruß. Besonders letzigenannter ist für die leitfähige Ausrüstung von Polymeren universell einsetz- und verarbeitbar. Im Vergleich zu Graphit werden durch hochstrukturierte Ruße deutlich niedrigere Einsatzmengen benötigt. Nachteilig bei der Verwendung von hochstrukturierten Rußen ist ihre Empfindlichkeit gegen Verarbeitungseinflüsse. Der Ruß muß einerseits ausreichend gut dispergiert sein, andererseits dürfen die Rußagglomerate nicht durch zu hohe Scherung aufgelöst werden. Zu diesem Zweck verwendet man häufig Gleitzusätze, die zu einer niedrigen Scherung in der Schmelze beitragen sollen.

Viele der aus elektrisch leitfähigem Polyoxymethylen hergestellten Formteilen unterliegen auch tribologischen Beanspruchungen. Es ist allgemein bekannt, daß durch Gleitmittelzusätze die tribologischen, d. h. die Gleit- und Reib-Eigenschaften von Thermoplasten verbessert werden können. Das Problem ist jedoch, die richtige Auswahl und Kombination an Gleitmitteln für den jeweiligen Kunststoff zu finden. Die im POM verwendeten Verarbeitungshilfen sind nicht geeignet an verschleißbeanspruchten Formteilen den Abrieb zu reduzieren. Den Abrieb zu verringern haben in Verbindung mit in POM eingearbeitetem Leitfähigkeitsruß nur wenige Gleitmittel. Vermutet wird, daß sie die Bindung zwischen Matrix und Ruß stören. Dies dürfte auch der Grund für die Reduzierung der mechanischen Eigenschaften sein. Daher ist eine vorsichtige Verwendung und eine optimale Auswahl der Gleitmittel erforderlich.

Ein weiteres Problem mit den Leitfähigkeitsrußen stellt der Zähigkeitabfall dar. Er kann durch Zugabe von Elastomeren kompensiert werden.

Im US Patent 152307 wird eine Mischung beschrieben, die zur Einarbeitung von Leitfähigkeitsruß in Polyoxymethylen, Polyethylenglycol und unpolares Polyethylenwachs vorschlägt. Es wird, wie die niedrigen elektrischen Widerstandswerte zeigen, durch die Gleitmittel eine schonende Einarbeitung des Rußes in die Matrix erreicht, der Abrieb aus den daraus hergestellten Formteilen ist jedoch hoch und die mechanischen Eigenschaften sowie die Wärmeformbeständigkeit nehmen im Vergleich zum Basismaterial stark ab

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag in der Verbesserung des Abriebsverhaltens und in der Reduzierung des Abfalls der mechanischen Eigenschaften unter Beibehaltung der guten elektrischen Leitfähigkeit eines mit Leitfähigkeitsruß modifizierten Polyoxymethylens

Die Aufgabe der Erfindung konnte gelöst werden durch die Verwendung eines Gleitmittelgemisches bestehend aus einem Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung, darunter versteht man grenzflächenaktive Gleitmittel, und Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung, worunter man viskositätserniedrigende Gleitmittel, d. h., Gleitmittel mit überwiegend in der Schmelze wirkendem Schmiereffekt versteht.

Gegenstand der Erfindung ist eine Formmasse bestehend aus 30 bis 89 Gewichtsteilen eines Polyoxymethylens (A) und 2 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 3 bis 5 Gewichtsteilen eines Leitfähigkeitsrußes (B), sowie 0,5 bis 6 Gewichtsteilen, bevorzugt 3 bis 5 Gewichtsteilen einem Gleitmittelgemisch (C) bestehend aus einem Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung und einem Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung. Das Mischungsverhältnis Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung zu Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung kann von 0 zu 100 bis 100 zu 0 Gewichtsteilen betragen und 1 bis 12 Gewichtsteilen, bevorzugt 5 bis 10 Gewichtsteilen einer Schlagzähkomponente (D). Die Formmasse kann Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfen (E) in Mengen von 0,005 bis 50 Gewichtsteilen enthalten. \*\*Die Komponenten (A) bis (E) ergänzen sich dabei stets zu 100 Gewichtsteilen.

Als Komponente (A) eignet sich wie eingangs genannt Polyxoymethylen. Bei den Polyoxymethylenen (POM), wie sie beispielsweise in der DE-A 29 47 490 beschrieben sind, handelt es sich im allgemeinen um unverzweigte lineare Polymere, die in der Regel mindestens 80%, vorzugsweise mindestens 90%, Oxymethyleneinheiten (-CH<sub>2</sub>O-) enthalten. Der Begriff Polyoxymethylene umfaßt dabei sowohl Homopolymere des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren wie Trioxan oder Tetroxan als auch entsprechende Copolymere.

Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z. B. durch Veresterung oder Veretherung. Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen.

Derartige POM-Homo- oder Copolymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten -CH<sub>2</sub>O- in der Polymerhauptkette auf. Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

Im Rahmen der Erfindung werden POM-Copolymere als Komponente (A) bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten -CH<sub>2</sub>O- noch bis zu 50, vorzugsweise von 0,1 bis 20 und insbesondere 0,5 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

25

enthalten, wobei  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und  $R^5$  eine -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl- oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel

wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> und n die obengenannte Bedeutung haben. Als Beispiele seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder 15 Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

Besonders vorteilhaft sind Copolymere aus 99,5–95 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 mol-% einer der vorgenannten Comonomere.

Als Komponente (A) ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vor stehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel

$$\sum$$

wobei Z eine chemische Bindung, -O- oder -ORO- ( $R = C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylen oder  $C_2$ - bis  $C_8$ -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2:1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen POM-Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

Die bevorzugten POM-Copolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) Mw im Bereich von 5000 bis 200000, vorzugsweise von 7000 bis 150000. Endgruppenstabilisierte POM-Polymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

Die eingesetzten POM-Polymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MVR-Wert 190/2,16) von 2 bis 50 cm<sup>3</sup>/10 min (ISO 1133).

Leitfähigkeitsruße (B) sind Ruße mit sehr hoher Struktur. Struktur, Oberfläche und Teilchengröße dieser Ruße stehen miteinander in Beziehung. Mit abnehmender Teilchengröße vergrößern sich Oberfläche und Struktur. Mit einer hohen Struktur läßt sich eine bessere elektrische Leitfähigkeit erzielen. Als Maß für die Struktur dient die Dibutylphthalat-Absorption. Hochwirksame Leitfähigkeitsruße besitzen eine Dibutylphthalat-Absorption von über 450 cm<sup>3</sup>/100 g.

Das Gleitmittelgemisch (C) besteht aus einem Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung und aus einem Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung. Das Mischungsverhältnis Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung zu Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung kann von 0 zu 100 bis 100 zu 0 Gewichtsteilen betragen Als Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung können feste und/oder flüssige Paraffine, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester, Stearinsäuren, polare und/oder unpolare Polyethylenwachse, Poly-α-Olefin-Oligomere, Sili-konöle, Polyalkylenglykole und Perfluoralkylether eingesetzt werden. Seifen und Ester, auch teilverseifte, sind sowohl Gleitmittel mit äußerer als auch innerer Gleitwirkung. Bevorzugt wird ein hochmolekulares, oxidiertes und damit polares Polyethylenwachs eingesetzt. Es verbessert das tribologische Verhalten und läßt die mechanischen Eigenschaften weniger stark abfallen. Als Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung wird bevorzugt Stearylstearat eingesetzt, das die schonende Einarbeitung des Rußes gewährleistet.

Mit dem überwiegend grenzflächenaktiven oxidierten Polyethylenwachs kann bei alleiniger Verwendung in der Polyoxymethylen/Leitfähigkeitsruß-Mischung eine höhere Festigkeit, besonders in der Fließnaht und ein besseres Verschleißverhalten im Vergleich zu einem Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung erreicht werden. Um die Leitfähigkeit des Rußes aufrecht zu erhalten ist jedoch der Zusatz eines inneren Gleitmittels notwendig.

Die Besonderheiten des oxidierten Polyethylenwachses sind die mit Sauerstoff oberflächengebundenen, funktionellen Gruppen. Sie werden gezielt durch oxidative Nachbehandlung erzeugt. Durch die oxidative Nachbehandlung des Polyethylenwachses wird die Affinität zum POM verbessert. Im Vergleich zu anderen Polyethylenwachsen fällt die Dehnung in der Fließnaht weniger stark ab und der Abrieb beim Gleitvorgang wird geringer. Dies ist in Patentanmeldung EP 0 905 190 A1 beschrieben. Paraffine fest und flüssig, Stearinsäuren, Polyethylenwachse unpolar und polar, Poly-α-Olefin Oligomere, Silikonöle, Polyakylenglykole und Perfluoralkylether sind Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung. Seifen und Ester, auch teilverseifte, sind Gleitmittel mit sowohl äußerer als auch innerer Gleitwirkung.

Montansäureester und Montansäureester teilverseift sind Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung.

Das bevorzugte oxidierte Polyethylenwachs in der Komponente (C) ist ein hochmolekulares, polares Wachs und besitzt im allgemeinen eine Säurezahl von 12 bis 20 mg KOH/g und eine Viskosität von 3000 bis 5000 mPa·s bei 140°C.

Als Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung in der Komponente (G) sind zu nennen: Fettalkohole, Dicarbonsäure-Ester, Fettsäure-Ester, Fettsäure, fettsaure Seifen, Fettamid, Wachsester und Stearylstearate wobei letztgenann-

tem der Vorzug gegeben wird. Gleitmittel werden beschrieben in Gächter/Müller, "Taschenbuch der Kunststoff-Additive", 3. Ausgabe, Carl Hanser Verlag München/Wien 1994, Seite 478-504 worauf Bezug genommen wird.

Als Schlagzähkomponente (D) werden thermoplastisch verarbeitbare Elastomere bevorzugt, TPE-U (Thermoplastische Polyurethan-Elastomere) eingesetzt. Bei diesen Materialien handelt es sich um Multiblockcopolymere, die aus steifen Urethansegmenten und flexiblen langkettigen Diolsegmenten aufgebaut sind.

Die steifen Urethansegmente werden dabei erhalten aus einer Reaktion zwischen Diisocyanaten und den sogenannten Kettenverlängerern. Als Diisocyanat können aromatische, alicyclische oder aliphatische Diisocyanate zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden dabei Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Tolylen-diisocyanat (TDI), m-Xylylen-diisocyanat, p-Xylylen-diisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, 4,4'Methylene-bis-cyclohexylisocyanat, Isophorondiisocyanat und 1,6-Hexamethylendiisocyanat. Als Kettenverlängerer werden kurzkettige aliphatische, alicyclische oder aromatische Diole oder Diamine mit einer Molmasse unter 500 g/mol, vorzugsweise unter 300 g/mol eingesetzt. Als Kettenverlängerer bevorzugt eingesetzt werden z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Xylylendiamin oder 4,4'-diaminodiphenylmethan.

Die flexiblen langkettigen Diolsegmente können ausgewählt werden aus Polyetherdiolen, Polyesterdiolen, Polyetheresterdiolen und Polycarbonatdiolen mit einer zahlenmäßig mittleren Molmasse zwischen 500 und 5000 g/mol, vorzugsweise zwischen 1000 und 3000 g/mol. Die Polyetherdiole können durch ringöffnende Polymerisation von cyclischen C2 bis C12-Ethern, wie z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid oder Tetrahydrofuran, erhalten werden. Die Polyesterdiole können durch Veresterungsreaktionen von Dialkoholen (bevorzugt werden dabei z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2-Methylpropandiol, 1,5-Pentandiol, 3-Methyl-1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Nonandiol, 1,10-Decandiol) und Dicarbonsäuren (bevorzugt werden dabei z. B. Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Terephthalsäure oder Isophthalsäure) oder durch entsprechende Umesterungsreaktionen erhalten werden. Ebenso ist es möglich, solche Polyesterdiole durch ringöffnende Polymerisation von Lactonen (bevorzugt werden dabei z. B. Caprolacton, Propiolacton und Valerolacton) zu erhalten. Die Polycarbonate können durch die Reaktion von Dialkoholen (bevorzugt werden dabei z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2-Methylpropandiol, 1,5-Pentandiol, 3-Methyl-1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Nonandiol, 1,10-Decandiol) mit Diphenylcarbonat oder Phosgen erhalten werden.

Für die beschriebene Formmasse werden bevorzugt Polyesterurethane verwendet. Die Produkte liegen im Härte-Bereich zwischen etwa Shore A 65 und etwa Shore D 75. Die Härte ist dabei auch ein Maß für den Anteil der steifen Urethansegmente zu den flexiblen langkettigen Diolsegmenten. Der Schmelzindex der Produkte wird abhängig vom Aufschmelzverhalten der steifen Urethansegmente bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Er ist auch ein Maß für den Additionsgrad (Molmasse der Gesamtketten).

Als Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfen (E) können Zusätze verwandt werden wie Formaldehydfänger, Säurefänger, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Haftvermittler, Nukleierungsmittel und Entformungshilfen, deren Anteil an der Komponente (E) 0,005 bis 5 Gewichtsteile beträgt. Als zusätzliche Stoffe zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit dienen Stoffe wie Antistatika, Graphit, Carbonfasern sowie deren Mischungen. Die Gewichtsanteile dieser Stoffe betragen an der Komponente (E) 0,5 bis 20 Gewichtsteile. Weiter können zusätzliche Gleitstoffe eingesetzt werden wie ultrahochmolekulares Polyethylen (PE-UHMW), Aramidfaser, Kreide, Wollastonit, Polytetrafluorethylen (PTFE) und Pfropf-Copolymer, welches ein Produkt einer Pfropfreaktion aus einem Olefin-Polymer und einem Acrylnitril/Styrol-Copolymer ist, oder Mischungen davon mit Gewichtsanteilen an der Komponente (E) von 0,5 bis 25 Gewichtsteilen.

Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich für Funktionsteile bei denen die statische Rufladung unerwünscht ist oder eine Gefahr darstellt. Sie eignet sich besonders für solche Anwendungen die zusätzlich eine geringe Reibung und einen geringen Verschleiß fordern. Die aus der Formmasse hergestellten Teile können extrudierte Folien und Platten sowie spritzgegossene Formteile sein. Als Beispiele können genannt werden: Funktionsteile wie Niveausonden für Heizöltanks, Membrangitter in berührungslosen Füllstandmeßsystemen, Abstreifer an Geräten mit Papierfördervorgängen, Gleitrollen für Transportanlagen sowie Kettenglieder, Gleitschienen oder Zahnräder.

#### Beispiele

Für das erfindungsgemäße Beispiel 2 und das Vergleichsbeispiel 1 wurde ein Copolymerisat aus Trioxan und Dioxolan mit einem Volumenschmelzindex MVR 190/2,16 von 8 cm³/10 min verwendet. Das Copolymerisat wurde mit den in Tabelle 1 aufgeführten Additiven versetzt.

#### Tabelle 1

Beispiel 1		Beispiel 2	
Vergleichsrezeptur	Gewichtsteile	Rezeptur gemäß Erfindung	Gewichtsteile
POM-Copolymer	81,2	POM-Copolymer	85
Leitfähigkeitsruß	4	Leitfähigkeitsruß	4

۷,

55

Polyesterurethan	10	Polyesterurethan	7
Polyethylenglykol	3	StearyIstearat	2
PE-Wachs unpolar	1,8	PE-Wachs polar	2

Das POM-Copolymerisat mit den jeweiligen Additiven wurde in einem schnellaufenden Fluidmischer, Diosna V 100 (Firma Dierks u. Söhne, Osnabrück, Bundesrepublik Deutschland) gemischt und in einem Doppelschneckenextruder ZE  $25 \times 33$  D (Firma Berstorff, Hannover, Bundesrepublik Deutschland) bei einer Massetemperatur von 200 °C aufgeschmolzen und anschließend granuliert.

Das Granulat wurde acht Stunden bei 120°C getrocknet und anschließend zu Probekörpern für mechanische und tribologische Prüfungen gespritzt. Als Spritzgießmaschine diente der Typ KM 90/210 B (Firma Krauss Maffei, München, Bundesrepublik Deutschland). Die Verarbeitungsbedingungen wurden nach den Empfehlungen der ISO 9988-2, Stoff-Norm für POM, gewählt.

### Messungen

Rheologische Eige	enschaften 20
MVR 190/2, 16 nach ISO 1133	
Mechanische Eige	nschaften
Zugversuch nach ISO 527 Teil 1 und 2	25 
Thermische Eiger	ıschaften
Wärmeformbeständigkeit HDT/A (1,8 N/mm²) nach ISO 75 T	Feil 1 und 2
Elektrische Eigen	schaften
Spezifischer Durchgangswiderstand nach IEC 93 Spezifischer Oberflächenwiderstand nach IEC 93	35

## Verschleißmessungen

Der Abrieb wurde auf einer Verschleißwelle – eine rotierende Welle, auf die zylindrische Probekörper mit 12 mm Durchmesser aus dem zu prüfenden Werkstoff gepreßt werden – gemessen. Das Verschleißvolumen wird in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Das Testprinzip entspricht nach 150/DIS 7148-2 dem "pin an ring" Prinzip.

### Prüfbedingungen

Werkstoff Welle: Stahl
Wellendurchmesser: 65 mm
Rauhtiefe Rz: ca. 0,8 µm
Belastung: 3,1 N
Gleitgeschwindigkeit: 136 m/min
Versuchsdauer: 60 h
Die Melenschmiese sind im The Hall Const. Cut.

5

60

65

Tabelle 2

**Ergebnisse** Beispiel 1 Beispiel 2 5 Vergleichsrezeptur Rezeptur gemäß Erfindung Streckspannung 34 MPa 50 MPa Wärmeformbeständigkeit 67 °C 78 °C 10 Spez . Durchgangswiderstand 1100 Ohm cm 1030 Ohm cm Spez. Oberflächenwiderstand 500 Ohm 580 Ohm 15 Verschleißvolumen 25 mm<sup>3</sup> 9 mm<sup>3</sup>

Die Beispiele zeigen, daß in Beispiel 2, der Rezeptur mit oxidiertem Polyethylenwachs in Kombination mit dem Stearylstearat, eine deutlich höhere Streckspannung und eine höhere Wärmeformbeständigkeit bei gleichbleibenden elektrischen Eigenschaften im Vergleich zu Beispiel 1 gemessen werden. Ebenso ist der Abrieb bei dem Beispiel 2 deutlich geringer als bei Beispiel 1.

Die Rezeptur gemäß Beispiel 2 ist ein Kompromiß zwischen einem Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung und einem Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung.

Die Wirkung der einzelnen Gleitmittel allein ist in den Beispielen 3 und 4 (Tabelle 3) untersucht worden. Aus den Ergebnissen in der Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß die Fließfähigkeit der Schmelze bei Beispiel 4 verbessert und dadurch eine schonendere Einarbeitung des Leitfähigkeitsrußes gewährleistet ist. Die elektrischen Eigenschaften im Beispiel 4 sind dadurch im Vergleich zu Beispiel 3 besser. Beispiel 3 mit einem Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung hat dafür die bessere Fließnahtfestigkeit und das geringere Verschleißvolumen.

30

Tabelle 3

Beispiel 3	·	Beispiel 4	
	Gewichtsteile		Gewichtsteile
POM-Copolymer	86	POM-Copolymer	86
Leitfähigkeitsruß	4	Leitfähigkeitsruß	4
Polyesterurethan	7	Polyesterurethan	7
PE-Wachs polar	3	StearyIstearat	3

45

65

35

Tabelle 4

Ergebnisse	Beispiel 3	Beispiel 4
MVR 190/2,16	0,34 cm³/10min	1,15 cm³/10min
Streckspannung mit Bindenaht	55 Mpa	47 MPa
Spez Durchgangswiderstand	8300 Ohm cm	4200 Ohm cm
Spez. Oberflächenwiderstand	760 Ohm	230 Ohm
Verschleißvolumen	10,9 mm³	20,6 mm³
<del></del>		l

#### Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse bestehend aus Komponente (A) 14 bis 97,5 Gew.-Teilen eines Polyoxymethylenhomo- oder Copolymerisats, Komponente (B) 1 bis 10 Gew.-Teilen eines Leitfähigkeitsrußes, Komponente (C) 0,5 bis 6 Gew.-Teilen einem Gleitmittelgemisch bestehend aus einem Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung und einem Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung, Komponente (D) 1 bis 25 Gew.-Teilen einer Schlagzähkomponente und (E) 0 bis 50 Gew.-Teilen weitere Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, Füll-, Ver-

stärkungs und/oder polymere Gleitstoffe, wobei die Summe der Komponenten (A), (B) und (C) stets 100 Gew.-Teile ist.

- 2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie (A) aus 60 bis 89 Gew.-Teilen der Komponente (A), (B) 3 bis 5 Gew.-Teilen der Komponente (B), (C) 3 bis 5 Gew.-Teilen der Komponente (C), (D) 5 bis 10 Gew.-Teilen einer Schlagzähkomponente (D) besteht.
- 3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittelgemisch, Komponente (C), im Verhältnis von 0 zu 100 bis 100 zu 0 Gew.-Teilen des Gleitmittels mit überwiegend innerer Gleitwirkung zu dem mit überwiegend äußerer Gleitwirkung besteht.
- 4. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung aus der Komponente (C) ausgewählt ist aus einem oder mehreren der Gleitmittel festes Paraffin, flüssiges Paraffin, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester, Stearinsäuren, polare Polyethylenwachse, unpolare Polyethylenwachse, Poly-α-Olefin-Oligomere, Silikonöle, Polyalkylenglykole, Perfluoralkylether.
- 5. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung aus dem Gemisch der Komponente (C) ein hochmolekulares, polares Polyethylenwachs ist und eine Säurezahl von 12 bis 20 mg KOH/g und eine Viskosität von 3000 bis 5000 mPa·s bei einer Temperatur von 140°C besitzt.
- 6. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung aus dem Gemisch der Komponente (C) ausgewählt ist aus einem oder mehreren der Gleitmittel Fettalkohole, Dicarbonsäure-Ester, Fettsäure-Ester, Fettsäure, Fettsäure Seifen, Fettamid, Wachsester und Stearylstearate.
- 7. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung aus dem Gemisch der Komponente (C) ein Stearylstearat ist.
- 8. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schlagzähkomponente (D) ein thermoplastisches Polyurethan-Elastomer ist.
- 9. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schlagzähkomponente (D) ein Polyesterurethan ist.
- 10. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (E) ausgewählt ist aus einem oder mehreren der Füllstoffe Kreide, Talk, Wollastonit, Glimmer, Zinkoxid, Silicium-dioxid, der Verstärkungsstoffe Glasfasern, Kohlefasern und/oder organischen Hochmodulfasern und/oder der polymeren Gleitstoffe Polytetrafluorethylen in Pulver- und/oder Faserform, UHMW-Polyethylen, Pfropf-Polymerisate erhalten aus der Pfropfreaktion von Polyethylen, Acrylnitril/Styrol-Copolymerisat (SAN).
- 11. Verwendung einer thermoplastischen Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Formkörpern und Folien.
- 12. Verwendung einer thermoplastischen Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in Form von Funktionsteilen mit Anforderungen an eine gute elektrische Leitfähigkeit und ein gutes Verschleißverhalten.

40

45

55

65

Formkörper hergestellt aus einer thermoplastischen Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
 10.

- Leerseite -